

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 10 月 6 日 (06.10.2005)

PCT

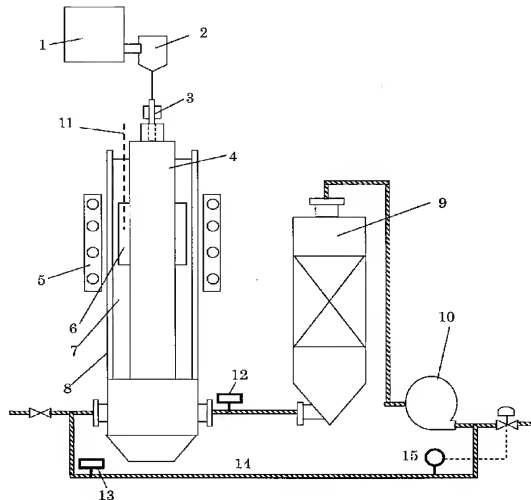
(10) 国際公開番号
WO 2005/092789 A1

- (51) 国際特許分類: C01B 21/072, C04B 35/626 (72) 発明者; および
(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005863 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 猛 (GOTOH, Takeshi) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 村田 弘 (MURATA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP). 市川 恒希 (ICHIKAWA, Kohki) [JP/JP]; 〒8368510 福岡県大牟田市新開町 1 電気化学工業株式会社 大牟田工場内 Fukuoka (JP).
(22) 国際出願日: 2005 年 3 月 29 日 (29.03.2005)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ: 特願2004-094567 2004 年 3 月 29 日 (29.03.2004) JP (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町 3 8 番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 電気化学工業株式会社 (DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1008455 東京都千代田区有楽町一丁目 4 番 1 号 Tokyo (JP). (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,

[続葉有]

(54) Title: ALUMINUM NITRIDE POWDER AND ALUMINUM NITRIDE SINTERED COMPACT

(54) 発明の名称: 窒化アルミニウム粉末及び窒化アルミニウム焼結体



(57) Abstract: An aluminum nitride powder, characterized in that it has local maximum values in size in respective regions of 3 to 15 μm , 0.5 to 1.5 μm , 0.3 μm or less, and the proportions of particles contained in respective regions are, in vol %, 40 to 70 %, 25 to 40 %, and 0.5 to 20 %, and it has an oxygen amount of 0.5 to 1.5 mass %; and an aluminum nitride sintered product, characterized in that it comprises a sintered compact from a mixture containing the above aluminum nitride powder and a sintering aid, and has a thermal conductivity of 190 W/m·K or more, and a shrinkage percentage represented by the percentage of (a size of a formed product before sintering - a size of a sintered compact after sintering)/(a size of a formed product before sintering) is 15 % or less. The above aluminum nitride powder and aluminum nitride sintered product allow the production of an aluminum nitride sintered product which exhibits an enhanced thermal conductivity and a reduced shrinkage percentage, in combination.

(57) 要約: 窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化とを両立させることができる窒化アルミニウム粉末と窒化アルミニウム焼結体を提供する。 3 ~ 15 μm 、0.5 ~ 1.5 μm 、0.3 μm 以下のそれぞれの領域に極大値を有し、各々の領域の粒子含有率が、体積基準でそれぞれ 40 ~ 70 %、25 ~ 40 %、0.5 ~ 20 %であり、酸素量が

[続葉有]

WO 2005/092789 A1



BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

0.5～1.5質量%であることを特徴とする窒化アルミニウム粉末。上記窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末の焼結体からなり、熱伝導率が $190\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以上、(焼結前の成形体寸法－焼結後の焼結体寸法)／(焼結前の成形体寸法)の百分率で示される収縮率が15%以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

明 細 書

窒化アルミニウム粉末及び窒化アルミニウム焼結体

技術分野

[0001] 本発明は、窒化アルミニウム粉末及び窒化アルミニウム焼結体に関する。

背景技術

[0002] 従来、パワーモジュール等に利用される回路基板は高集積化に伴い半導体素子から発生する熱も増加する傾向にある。これを効率よく放散させるため、様々な方法が検討され、アルミナ、ベリリア、窒化珪素、窒化アルミニウム等のセラミックスが利用されてきた。その中で、窒化アルミニウムは、高熱伝導率、高絶縁性、無害性などの点で好適な材料であることに加え、最近では耐プラズマ性やシリコンに近い熱膨張係数を有していることにも注目され、半導体製造装置の各種治具などとして、単体、金属ヒーターへの埋め込み、金属への固定などの形態で使用されている。これらのいずれの使用形態にあっても、平行度が高く、反りの少ない窒化アルミニウム焼結体が望まれている。これらを改善するためには焼結収縮の小さい窒化アルミニウム焼結体を製造することが重要となる。ここでいう、焼結収縮とは焼結後の焼結体の寸法が焼結前の成型体の寸法よりも小さくなる現象であり、粉末が高充填でき焼結前の成型体密度を高くできれば、焼結収縮は必然的に小さくなる。

[0003] 従来、窒化アルミニウム焼結体製造用窒化アルミニウム粉末としては、アルミナ還元法、金属アルミニウム粉末の直接窒化法が一般的に使用されているが、一長一短がある。アルミナ還元法で得られる窒化アルミニウム粉末は、直接窒化法に比べ粒径が均一であり酸素量も低いため、焼結し易く高熱伝導率の焼結体が得られやすいが、焼結時の収縮率が大きく、反りや変形を引き起こし易くコスト高となる。これに対し、直接窒化法は、製造が容易で安価であるが、粉碎工程を経るため、得られた窒化アルミニウム粉末には酸素などの不純物が増加し、熱伝導率はアルミナ還元法よりも高くすることが難しい。また、いずれの製造法で得られた窒化アルミニウム粉末であっても、窒化アルミニウム焼結体の更なる高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化を十分に両立できなかった。

高熱伝導率と低焼結収縮を両立させた窒化アルミニウム焼結体を製造するには、特定粒子径と特定酸素量を持った窒化アルミニウム粉末を用いればよく、そのような窒化アルミニウム粉末は、酸素量と粒径の異なる窒化アルミニウム粉末を数種製造しておき、それらを適宜組み合わせれば調製できることを本出願人は先に提案した(特許文献1)。

特許文献1:特許第3403500号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0004] 本発明の目的は、窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化とを更に両立させることができる窒化アルミニウム粉末と窒化アルミニウム焼結体を提供することであり、例えば熱伝導率が $190\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、焼結時の収縮率が15%以下である窒化アルミニウム焼結体を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0005] 本発明者は鋭意研究をしたところ、上記目的を達成する窒化アルミニウム粉末及び窒化アルミニウム焼結体を見出し、また、かかる窒化アルミニウム焼結体の製造に使用される窒化アルミニウム粉末の製造方法を見出した。

- [0006] かくして、本発明は下記を特徴とする要旨を有するものである。

(1) $3\sim 15\mu\text{m}$ 、 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 以下のそれぞれの領域に極大値を有し、各々の領域の粒子含有率が、体積基準でそれぞれ40～70%、25～40%、0.5～20%であり、酸素量が0.5～1.5質量%であることを特徴とする窒化アルミニウム粉末。

(2) 上記(1)に記載の窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末の成形体からなることを特徴とする窒化アルミニウム未焼成成形体。

(3) 上記(2)に記載の窒化アルミニウム未焼成成形体の焼結体からなり、熱伝導率が $190\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、(焼結前の成形体寸法－焼結後の焼結体寸法)／(焼結前の成形体寸法)の百分率で示される収縮率が15%以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

(4) 窒化アルミニウム粉末100質量部あたり焼結助剤を1～5質量部含まれる上記(3)

)に記載の窒化アルミニウム焼結体。

(5) 焼結助剤が、酸化イットリウム又は酸化カルシウムである上記(3)又は(4)に記載の窒化アルミニウム焼結体。

(6) 上記(1)に記載の窒化アルミニウム粉末の製造方法であり、平均粒径 $40\mu\text{m}$ 以下、酸素量0.5質量%以下である原料アルミニウム粉末を、窒素ガス 1Nm^3 あたり100g以下の比率で分散混合させて反応管内に噴霧・窒化し、生成物を捕集系で捕集する方法において、反応管内及び捕集系の 100°C 以上となる部分の酸素濃度を100ppm以下に制御するとともに、生成物の取り出しを 100°C 以下で行うことを特徴とする製造方法。

(7) 生成した窒化アルミニウム粉末が、BET比表面積 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上を有し、かつ、酸素量(質量%)／比表面積(m^2/g)の値が0.1～0.2を有することを特徴とする上記(6)に記載の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導率化と焼結時の収縮率の低減化とがいずれも優れた、窒化アルミニウム粉末と窒化アルミニウム焼結体が提供される。特に、熱伝導率が $190\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、焼結時の収縮率が15%以下である窒化アルミニウム焼結体が提供される。更に、本発明によれば、窒化アルミニウム焼結体の製造に使用される窒化アルミニウム粉末の新規な製造方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]窒化アルミニウム粉末の製造装置の一例を示す説明図である。

符号の説明

[0009] 1 アルミニウム粉末の供給機
2 混合器
3 ノズル
4 窒化ホウ素製反応管
5 高周波電源
6 黒鉛発熱体
7 多孔質カーボンビーズ断熱材

- 8 石英管
- 9 バグフィルター
- 10 ブロワー
- 11 グラッシーカーボン製測温体
- 12 酸素計
- 13 酸素計
- 14 密閉窒素循環ライン
- 15 流量計

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明者らは、熱伝導率が $190\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であり、焼結時の収縮率が15%以下である窒化アルミニウム焼結体を製造するための窒化アルミニウム粉末の粒度構成と酸素量について種々検討したところ、例えば上記直接窒化法において、金属アルミニウム粉末を窒素雰囲気中の高温の炉内に噴霧して窒化させ、得られた窒化アルミニウム粉末を粉砕することなく分級して種々の粒度分布を持った窒化アルミニウム粉末を製造しておき、それらを適宜組み合わせると特定の粒度構成にすると、熱伝導率が高まり、しかも焼結時の収縮率が小さくなることを見いだしたものである。
- [0011] 本発明で使用される窒化アルミニウム粉末は、金属アルミニウム粉末を窒素雰囲気中の高温の炉内に噴霧し窒化して製造された窒化アルミニウム粉末であることが好ましく、特に 1850°C 以上に加熱された窒素雰囲気を有する反応管の頂部から、金属アルミニウム粉末を噴射し窒化して製造されたものであることが好ましい。この詳細は、例えば特開2003-119010号公報に記載されている。この方法で製造された窒化アルミニウム粉末を、例えば遠心力式風力分級機の設定条件を変更すると、粒度構成と酸素量の異なる数種の窒化アルミニウム粉末を得ることができるので、これらを粒度構成と酸素量を考慮して適宜配合すれば、本発明の窒化アルミニウム粉末を得ることができる。
- [0012] 従来のアルミナ還元法又は直接窒化法で製造された窒化アルミニウム粉末は、本発明の窒化アルミニウム粉末を調製するための一成分として使用することができても、アルミナ還元法では $10\mu\text{m}$ 以上の粒子を製造することは困難であり、直接窒化法

では酸素量が高くなるなどの理由によって、それ単独では本発明の窒化アルミニウム粉末を製造することができない。

- [0013] 本発明において、粒度分布は体積分布の頻度と累積値を測定できるレーザー回折法によって測定することができる。本発明の窒化アルミニウム粉末は、 $3\sim 15\mu\text{m}$ （以下、「粗粉」ともいう。）、 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ （以下、「中粉」ともいう。）、 $0.3\mu\text{m}$ 以下（以下、「微粉」ともいう。）の領域に極大値を有している。これらの極大値は体積分布の頻度によって求めることができ、また粒子含有率はそれぞれの領域における累積値によって求めることができる。

粗粉の極大値が、 $15\mu\text{m}$ を超えると焼結性に悪影響するため、熱伝導率が向上しない。逆に $3\mu\text{m}$ より細かくなると焼結性は良いが、焼結時の収縮率が大きくなる。粗粉の割合が、40%未満では焼結時の収縮率が大きくなり、70%を超えると焼結性に悪影響を及ぼすため、熱伝導率が向上しない。特に好ましくは、粗粉の極大値が $5\sim 10\mu\text{m}$ であり、その粒子含有率が50～65%である。

- [0014] 中粉の極大値が、 $1.5\mu\text{m}$ より大きくなると、粗粉の極大値と粒径が近くなるため、焼結性に悪影響して熱伝導率が向上しない。また極大値が $0.5\mu\text{m}$ より小さくなると、微粉の極大値と粒径が近くなるため、焼結時の収縮率が大きくなり、しかも酸素量の増大によって高熱伝導性の発現に悪影響する。中粉の割合が、25%未満では焼結性に悪影響を及ぼし、40%を超えると焼結時の収縮率が大きくなる。特に好ましくは、中粉の極大値が $1.3\sim 0.8\mu\text{m}$ であり、その粒子含有率が25～35%である。

微粉の極大値が $0.3\mu\text{m}$ より大きくなると、中粉の極大値と粒径が近くなるため、焼結時の収縮率が大きくなる。微粉の割合が、20%を超えると酸素量が増大し熱伝導率に悪影響を及ぼす。0.5%未満では微粉を存在させる効果が小さくなり、焼結時の収縮率が大きくなる。特に好ましくは、微粉の極大値が $0.25\sim 0.05\mu\text{m}$ であり、その粒子含有率が5～15%である。

上記粗粉、中粉、微粉の合計は100%であることが好ましいが、必ずしもそのようにする必要はなく、上記粒子含有率を満たす限り、これら以外の窒化アルミニウム粉末を含有させることもできる。本発明の窒化アルミニウム粉末は、酸素量が0.5～1.5質量%である。1.5質量%よりも多いと、焼結性に悪影響して熱伝導率が向上せず、

また0.5質量%よりも少なくとも焼結性に悪影響を及ぼす。なかでも、酸素量が0.8～1.3質量%が好ましい。

[0015] 本発明の窒化アルミニウム未焼成成形体は、本発明の窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末を成形したものである。また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、この窒化アルミニウム未焼成成形体を焼結したものである。本発明で使用される焼結助剤としては、例えばアルカリ土類金属の化合物、又は遷移金属の化合物を好適例としてあげることができる。具体的には、アルカリ土類金属(Ca、Ba、Sr等)若しくは遷移金属(Y、La、Sc、Pr、Ce、Nd、Gd等)の酸化物、フッ化物、塩化物、硝酸塩、硫酸塩、又は炭酸塩等である。なかでも酸化イットリウム、酸化カルシウムが好ましい。これらの焼結助剤は、窒化アルミニウム粉末の酸素、すなわちアルミニウム酸化物と反応し複合酸化物の液相(例えば $2Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 、 $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ 等)を形成し、この液相が焼結体の高密度化をもたらす、同時に窒化アルミニウム粒子中の不純物である酸素等を抽出し、結晶粒界の酸化物相として偏析させることによって高熱伝導化をもたらす。焼結助剤の使用量が少ないと液相焼結が不十分であり、逆に多いと結晶粒界の割合が多くなり、いずれの場合も熱伝導率が増大しない。本発明においては、焼結助剤の使用量は、窒化アルミニウム粉末100質量部あたり1～5質量部であることが好ましい。

[0016] 窒化アルミニウム粉末と焼結助剤の混合には、例えばボールミル、ロッドミル等が使用される。混合粉末はそのまま成形してもよく、また例えばスプレードライヤー法、転動造粒法等によって造粒してから成形してもよい。成形は、例えば乾式プレス成形法、冷間等方圧プレス成形法(CIP法)等の単独又は組み合わせて行うことができる。乾式プレス成形のプレス圧は50～300MPaが好ましく、特に100～250MPaであることが好ましい。乾式プレス成形法、CIP法のいずれの場合においても、必要に応じて有機バインダーを使用する。さらには、窒化アルミニウム粉末、焼結助剤、有機バインダー、必要に応じて可塑剤、分散剤等を混合し、この混合物を押出成形又はドクターブレード成形等によっても行うことができる。

[0017] 有機バインダーとしては、例えばポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメチルメタクリレート、メチルセルロース、ポリエチレン、ワックス等を用いることができる。有機

バインダーを用いたときは、焼結する前に、窒素ガスや空気等の気流中、350～700℃で1～10時間加熱し、成形体からそれを除去(脱脂)する。

[0018] 成形体は、次いで焼成される。焼成は、例えば窒素ガス、アルゴンガス等の非酸化性雰囲気中、1600～1900℃の温度域で、1～10時間、特に2～7時間、保持して行われることが好ましい。焼成温度が1600℃未満であると、焼結不足となり熱伝導率190W/mK以上の窒化アルミニウム焼結体を製造することが困難となる。また、焼成温度が1900℃を超えると、炉内での窒化アルミニウムの蒸気圧が高くなり緻密化が困難となる。保持時間は、上記温度範囲内において、焼結体密度を98%以上にすることができる最も短い時間であることが好ましい。これは、焼結体密度が98%以上となる温度領域にて長時間焼成すると、AlN粒子が必要以上に粒成長して粗大粒子となり、これにより2粒子界面の体積が3重点に比べて相対的に小さくなり、粒界相がAlNの2粒子界面よりも3重点に多く偏析してしまい、更には焼結体表面にアルミニウム複合酸化物の液相が染み出してしまうからである。

[0019] 上記窒化アルミニウム焼結体の製造に使用される窒化アルミニウム粉末は、好ましくは以下に記載する製造方法により製造される。この方法は、含有酸素量の低いアルミニウム粉末を窒素ガスにより低濃度に希釈し、それを酸素濃度の管理された反応管へ噴霧・窒化し、同様に酸素濃度の管理された捕集系で捕集することを要旨とする。以下、この製造方法について、その1例を示す図面に基づいて更に詳しく説明する。

[0020] 図1は、窒化アルミニウム粉末の製造装置の一例を示す説明図である。原料アルミニウム粉末は、テーブルフィーダー、スクリーフィーダー等のアルミニウム粉末の供給機1によって混合器2に一定量供給される。そこで窒素ガスと混合されてノズル3から窒化ホウ素製反応管4に噴霧される。ノズルとしては、例えばリングノズル等が用いられる。反応管の周囲には、所定温度に保持するために、黒鉛発熱体6が配置され、高周波電源5により加熱されている。黒鉛発熱体は、多孔質カーボンビーズ断熱体7により保温され、石英管8によって支持されている。反応温度は、発熱体中央部に設置したグラッシーカーボン製測温体11を光温度計によって測定される。

[0021] 生成物(窒化アルミニウム粉末)は、密閉窒素循環ライン14において、炉底部から

循環窒素ガスとともにブロワー10で吸引され、バグフィルター9で捕集される。反応管内及び捕集系の酸素量は、反応管下流部と密閉窒素循環ラインとに設置された酸素計12、13によって監視される。窒素純度、反応管及びバグフィルターの気密度、循環窒素ガス量とブロアー吸引力とのバランスによる反応管内圧制御、具体的には内圧をやや加圧状態に(5～10mmAq程度)に保つこと、によって、外部からの空気侵入を防ぎ、反応管内と捕集系の酸素量を制御する。ここで、密閉窒素循環ラインとは、バグフィルター、ブロアーを含む捕集系全体を指す。

[0022] 本発明で用いる原料アルミニウム粉末の平均粒径が大きいと、アルミニウムの蒸発が充分行われず、未反応アルミニウムが残存する恐れがあるので、平均粒径が $40\mu\text{m}$ 以下、特に $30\mu\text{m}$ 以下とする。また、表面酸化膜は生成物である窒化アルミニウム粉内に取り込まれてしまうため、原料アルミニウム粉末の酸素量は0.5質量%以下、好ましくは0.4質量%以下とする。これには、爆発の危険性が小さいアトマイズ粉が好ましい。さらには、窒素ガス中のアルミニウム粉末の濃度が大きいと、アルミニウム粒子の空間分散が劣り、粒子間の合着確率が高くなって微粉末の窒化アルミニウム粉末の生成を阻害する恐れがあるので、窒素ガス 1Nm^3 あたり100g以下、好ましくは50～80gとする。

[0023] 反応管の温度は、 $1900\sim 2200^\circ\text{C}$ とするのが好ましく、 1900°C よりも低温であると、アルミニウム粉末を蒸発させることが難しく、また 2200°C よりも高温では窒化アルミニウムのファイバーの形成が優先してしまうので好ましくはない。

[0024] 生成した窒化アルミニウム粉末は、密閉窒素循環ライン14において、未反応窒素ガスとブロワーにより密閉循環される窒素ガスにより搬送され、バグフィルター9等の捕集装置で捕集される。ここで重要なことは、温度 100°C 以上の全ての部分の酸素濃度を100ppm以下にすることであり、生成物の取り出しを 100°C 以下の温度で行うことである。これらの条件の一つでも欠けると、上記の特定粒子径と特定酸素量を持った窒化アルミニウム粉末の調製に使用することのできる窒化アルミニウム粉末を製造することが困難となる。とくに、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、酸素量(質量%) / 比表面積(m^2/g)の値が0.1～0.2である窒化アルミニウム粉末の製造ができなくなる。ここで、BET比表面積が $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上で、酸素量(質量%) / 比表面積(m^2

／g)の値が0.1～0.2である窒化アルミニウム粉末とは、高充填成型に必要となる微粉化(つまり比表面積の増加)された粉末であり、しかも微粉化に伴って増加し熱伝導率に悪影響を及ぼす酸素量が抑制された粉末である。

[0025] 常温で空気中に取り出した際に必ず生成する“自然酸化膜”を除き、過度な酸化層を粒子表面に形成させないため、本発明では、酸化反応が起りうる100℃以上の温度領域となる全ての部分を、酸素濃度を100ppm以下、好ましくは10ppm以下にすることが必要である。この観点から、バグフィルター等の捕集装置の内温度を100℃以下に保持して生成物を取り出すことが肝要となる。なお、生成物の取り出し時に空気がバグフィルター等の捕集装置内に侵入しないために、二重ダンパー構造等を取り出し機構に採用することが好ましい。

[0026] 本発明によって製造された窒化アルミニウム粉末を用い、高熱伝導と低焼結収縮を両立させた窒化アルミニウム焼結体を製造することができる窒化アルミニウム粉末の調製方法の一例を示せば、以下のとおりである。すなわち、本発明によって製造された窒化アルミニウム粉末A(BET比表面積が $20\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素量が2.2質量%、酸素量(質量%)／比表面積(m^2/g)の値が0.11)と、他の窒化アルミニウム粉末B(BET比表面積が $5\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素量が0.8質量%)と、他の窒化アルミニウム粉末C(BET比表面積が $1\text{m}^2/\text{g}$ 、酸素量が0.6質量%)とを、質量比で10:30:60で混合する。このように調製された窒化アルミニウム粉末は成型密度が70%以上となり、1750～1850℃で焼結した場合、(焼結前の成形体寸法－焼結後の焼結体寸法)／(焼結前の成形体寸法)の百分率で示される収縮率は12%(通常は16%)と著しく低くなる。また酸素量も1.0質量%に留めることができるため、熱伝導率 $190\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ の実現が極めて容易となる。

実施例

[0027] 実施例1～16 比較例1～13

1950℃に保持された窒素ガス雰囲気中の反応管の頂部から、原料アルミニウム粉末(純度99.97質量%、平均粒径 $25\mu\text{m}$)を $2\text{kg}/\text{hr}$ の条件にて、窒素ガスをキャリアガスとし噴霧する。一方、反応ガスとしての窒素ガス量を、上記キャリアガスの窒素ガス量との合計量で $200\text{l}/\text{min}$ 供給し、窒化アルミニウム粉末を合成し、それを炉体下

部よりブロワーで吸引し、バグフィルターによって捕集した。

[0028] この窒化アルミニウム粉末を遠心力式風力分級機により分級し、粒度構成と酸素量の異なる種々の窒化アルミニウム粉末を得た。すなわち、酸素量が0.4～0.8質量%で粒度が3～15 μm である種々の粗粉(分級収率10～20%)、酸素量0.9～1.8質量%で粒度が0.5～1.5 μm である種々の中粉(分級収率50～70%)、酸素量が1.8～2.6質量%で粒度が0.3 μm 以下である種々の微粉を製造した。これらの粉末を適宜組み合わせ、表1、表2に示すように、3～15 μm に極大値P1、0.5～1.5 μm に極大値P2、0.3 μm 以下に極大値P3有し、酸素量の異なる窒化アルミニウム粉末を種々調製した。

[0029] 得られた窒化アルミニウム粉末100質量部に対し、表1、表2に示す焼結助剤(試薬1級、平均粒径約0.7 μm)を各質量部、有機系バインダー(ポリアクリレート系)3質量部を加え、メタノールを分散媒とした湿式ボールミルで3時間混合し、ろ過・乾燥した。その後、200MPaの圧力でプレス成型して50mm×50mm×5mmの窒化アルミニウム未焼成成形体の形体とし、以下に従い、(1)成形体の相対密度を測定した。次いで、それを窒化硼素(BN)製の坩堝に入れ、窒素ガス中で600℃×2時間加熱して脱脂した後、焼成炉に移し、窒素ガス雰囲気中で1780℃×6時間の常圧焼結を行って窒化アルミニウム焼結体を製造した。これについて、(2)焼結体の相対密度、(3)熱伝導率を測定し、更に(4)焼結時の収縮率を以下に従って測定した。それらの結果を表1、表2に示す。

[0030] (1)窒化アルミニウム未焼成成形体の相対密度:窒化アルミニウム粉末と焼結助剤との合計質量を、窒化アルミニウム成形体の体積で除し、更にこの値を、焼結助剤の含有量を加味した窒化アルミニウム焼結体の理論密度で除して求めた。なお、窒化アルミニウム粉末と焼結助剤の質量は、原料調整時の使用量から求めた。

(2)窒化アルミニウム焼結体の相対密度:アルキメデス法により求めた焼結体密度から、焼結助剤の含有量を加味した窒化アルミニウム焼結体の理論密度で除して求めた。

(3)窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率:円板試験体(直径25mm×1.5mm)を作製し、レーザーフラッシュ法熱定数測定装置(真空理工社製「TC-7000」)を用い

て測定した。

(4)窒化アルミニウム焼結時の収縮率:成形体及び焼結体の最長方向(例えば、矩形であれば対角線方向、楕円形であれば長軸方向)を測定し、任意4方向の長さの平均値を求め、収縮率(%)=(焼結前の成形体寸法-焼結後の焼結体寸法)×100/(焼結前の成形体寸法)、により算出した。

[0031] なお、粒度分布は、レーザー回折散乱法測定装置(ベックマンコールター社製「LS-230」)を用い、また酸素量は、HORIBA社製酸素/窒素同時分析装置を用いて測定した。

[0032] [表1]

	窒化アルミニウム粉末							焼結助剤		窒化アルミニウム 未焼成形成体		窒化アルミニウム焼結体		
	極大値 P 1 μm	極大値 P 2 μm	極大値 P 3 μm	極大値 P 1 %	極大値 P 2 %	極大値 P 3 %	酸素量 質量%	種類	添加量 質量部	相対密度 %	相対密度 %	相対密度 %	収縮率 %	熱伝導率 W/m·K
実施例 1	15	1	0.1	60	30	10	0.87	Y2O3	3	70	100	100	12	205
実施例 2	10	1	0.1	60	30	10	0.96	Y2O3	3	68	100	100	13	202
実施例 3	3	1	0.1	60	30	10	1.11	Y2O3	3	66	100	100	14	200
実施例 4	10	1	0.1	70	25	5	0.80	Y2O3	3	69	100	100	12	205
実施例 5	10	1	0.1	40	40	20	1.26	Y2O3	3	66	100	100	15	200
実施例 6	10	0.5	0.1	60	30	10	1.09	Y2O3	3	69	100	100	12	201
実施例 7	10	1	0.1	60	30	10	0.96	Y2O3	3	71	100	100	12	205
実施例 8	10	1.5	0.1	60	30	10	0.82	Y2O3	3	70	100	100	13	207
実施例 9	10	1	0.1	59.5	40	0.5	0.81	Y2O3	3	69	100	100	14	210
実施例 10	10	1	0.1	55	25	20	1.15	Y2O3	3	68	100	100	15	205
実施例 11	10	1	0.3	60	30	10	0.86	Y2O3	3	69	100	100	13	206
実施例 12	10	1	0.15	60	30	10	0.94	Y2O3	3	71	100	100	12	200
実施例 13	3	0.5	0.15	40	40	20	1.50	Y2O3	5	65	100	100	15	195
実施例 14	15	1.5	0.3	70	29	1.0	0.50	Y2O3	1	70	100	100	12	211
実施例 15	3	0.5	0.15	40	40	20	1.50	CaO	5	65	100	100	15	195
実施例 16	15	1.5	0.3	70	29	1.0	0.50	CaO	1	70	100	100	12	209

	窒化アルミニウム粉末							焼結助剤		窒化アルミニウム 未焼結成形体		窒化アルミニウム焼結体		
	極大値P1 μm	極大値P2 μm	極大値P3 μm	極大値P1 %	極大値P2 %	極大値P3 %	酸素量 質量%	種類	添加量 質量部	相対密度 %	相対密度 %	相対密度 %	収縮率 %	熱伝導率 $\text{W/m}\cdot\text{K}$
比較例1	20	1	0.1	60	30	10	0.88	Y2O3	3	73	90	—	—	—
比較例2	2	1	0.1	60	30	10	1.12	Y2O3	3	58	99	16	187	187
比較例3	10	1	0.1	80	15	5	0.73	Y2O3	3	67	95	—	—	—
比較例4	10	1	0.1	30	60	10	1.18	Y2O3	3	65	99	16	187	187
比較例5	10	2	0.1	60	30	10	0.81	Y2O3	3	70	97	—	—	—
比較例6	10	0.3	0.1	60	30	10	1.12	Y2O3	3	69	99	16	185	185
比較例7	10	1	0.1	70	20	10	0.88	Y2O3	3	69	97	—	—	—
比較例8	10	1	0.1	40	50	10	1.11	Y2O3	3	68	99	16	188	188
比較例9	10	1	0.4	60	30	10	0.85	Y2O3	3	69	99	16	189	189
比較例10	10	1	0.1	70	29.8	0.2	0.73	Y2O3	3	70	99	16	187	187
比較例11	10	1	0.1	45	25	30	1.38	Y2O3	3	68	99	17	189	189
比較例12	3	0.5	0.15	35	40	25	1.59	Y2O3	5	63	99	16	180	180
比較例13	15	1.5	0.3	85	14.8	0.2	0.42	Y2O3	1	68	89	—	—	—

[0034] 実施例17～18、比較例14～15

図1に示される装置を用い、表1に示される条件で窒化アルミニウム粉末を製造した。反応炉の容量は170kVA、出力は100kWである。窒化ホウ素製反応管4は内径200mm、全長3000mmであり、石英管8は内径450mm、全長3000mmである。アルミニウム粉末の供給機1としてはスクリーフィーダーを用いた。なお、窒素純度、反応管及びバグフィルターの気密性、循環窒素ガス量とブロアー吸引力とのバランスによる反応管内圧制御により、外部からの空気侵入を防ぎ、系内酸素量を10ppm以下に制御した。また、バグフィルター内温度を100℃以下に保持して生成物を取り出した。

[0035] 得られた窒化アルミニウム粉末について、BET比表面積「湯浅アイオニクス社製QS16装置」と、酸素量「HORIBA社製酸素／窒素同時分析装置」型式EMGA620Wを測定し、酸素量(質量%)／比表面積(m^2/g)の比率を算出した。それらの結果を表3に示す。

[0036] [表3]

	アルミニウム粉末			反応管 温度 (°C)	工程内 酸素濃度 (ppm)	BET 比表面積 (m ² /g)	AlN 粉中の 酸素量 (%)	比 酸素量 (%) / 比 表面積 (m ² /g)
	平均粒径 (μm)	酸素量 (%)	窒素ガス中の濃度 (g/Nm ³)					
実施例 17	30	0.4	100	2000	10	10.2	1.3	0.127
実施例 18	30	0.4	100	2000	5	11.2	1.2	0.107
比較例 14	45	0.2	100	2000	5	未反応 Al 残留		
比較例 15	30	0.6	100	2000	10	10.5	2.2	0.210

産業上の利用可能性

[0037] 本発明の窒化アルミニウム粉末は、窒化アルミニウム焼結体製造用原料、樹脂又

はゴムの充填材などとして使用される。また、本発明の窒化アルミニウム未焼成成形体は窒化アルミニウム焼結体の製造に用いられる。また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、構造部材、放熱基板、回路基板のセラミックス基板などとして使用される。特に、電気自動車用途等のモジュールのセラミックス基板として好適である。

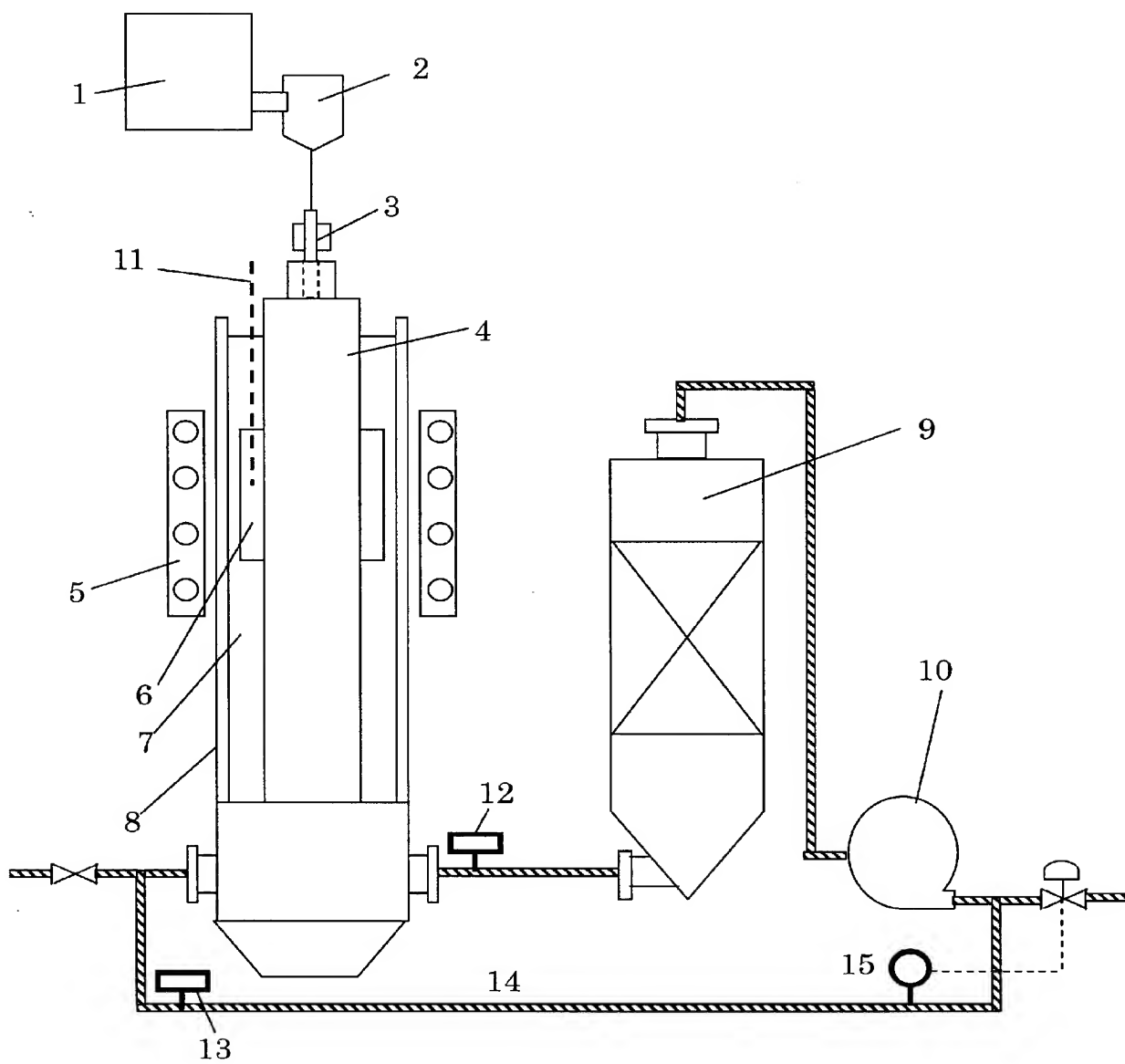
本発明によって製造された窒化アルミニウム粉末は、例えば窒化アルミニウム焼結体の高熱伝導と低焼結収縮を両立する窒化アルミニウム焼結体を調製するための一原料などとして使用することができる。

なお、本出願の優先権主張の基礎となる日本特許願2004－94567号(2004年3月29日に日本特許庁に出願)の全明細書の内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [1] 3～15 μm 、0.5～1.5 μm 、0.3 μm 以下のそれぞれの領域に極大値を有し、各々の領域の粒子含有率が、体積基準でそれぞれ40～70%、25～40%、0.5～20%であり、酸素量が0.5～1.5質量%であることを特徴とする窒化アルミニウム粉末。
- [2] 請求項1に記載の窒化アルミニウム粉末と焼結助剤を含む混合粉末の成形体からなることを特徴とする窒化アルミニウム未焼成成形体。
- [3] 請求項2に記載の窒化アルミニウム未焼成成形体の焼結体からなり、熱伝導率が190W/m・K以上、(焼結前の成形体寸法－焼結後の焼結体寸法)／(焼結前の成形体寸法)の百分率で示される収縮率が15%以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。
- [4] 窒化アルミニウム粉末100質量部あたり焼結助剤を1～5質量部含まれる請求項3に記載の窒化アルミニウム焼結体。
- [5] 焼結助剤が、酸化イットリウム又は酸化カルシウムである請求項3又は4に記載の窒化アルミニウム焼結体。
- [6] 請求項1に記載の窒化アルミニウム粉末の製造方法であり、平均粒径40 μm 以下、酸素量0.5質量%以下である原料アルミニウム粉末を、窒素ガス1Nm³あたり100g以下の比率で分散混合させて反応管内に噴霧・窒化し、生成物を捕集系で捕集する方法において、反応管内及び捕集系の100℃以上となる部分の酸素濃度を100ppm以下に制御するとともに、生成物の取り出しを100℃以下で行うことを特徴とする製造方法。
- [7] 生成した窒化アルミニウム粉末が、BET比表面積10m²/g以上を有し、かつ、酸素量(質量%)／比表面積(m²/g)の値が0.1～0.2を有することを特徴とする請求項6に記載の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C01B21/072, C04B35/626

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C01B21/072, C04B35/626

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 5-238830 A (Toshiba Corp.), 17 September, 1993 (17.09.93), Claims; examples; table 1; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	3-5 1, 2, 6, 7
A	JP 2001-139378 A (Bridgestone Corp.), 22 May, 2001 (22.05.01), Claims; Par. Nos. [0008] to [0011]; examples; table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 7-330315 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 19 December, 1995 (19.12.95), Claims; examples; table 1; Fig. 1 (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 May, 2005 (25.05.05)

Date of mailing of the international search report

14 June, 2005 (14.06.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005863

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-86213 A (Toyo Aluminium Kabushiki Kaisha), 28 March, 2000 (28.03.00), Claims; Par. No. [0016]; examples; tables 1 to 2; Figs. 1 to 6 (Family: none)	1-7
A	JP 5-139709 A (Tokuyama Soda Co., Ltd.), 08 June, 1993 (08.06.93), Claims; examples; tables 1 to 2 (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B21/072, C04B35/626

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C01B21/072, C04B35/626

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 5-238830 A (株式会社東芝) 1993. 09. 17, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1, 【0022】, 【0023】 (ファミリーなし)	3-5 1, 2, 6, 7
A	JP 2001-139378 A (株式会社ブリジストン) 2001. 05. 22, 特許請求の範囲, 【0008】 - 【0011】, 実施例, 表 1 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-330315 A (電気化学工業株式会社) 1995. 12. 19, 特許請求の範囲, 実施例, 表 1, 図 1 (ファミリーなし)	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 05. 2005

国際調査報告の発送日

14. 6. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大工原 大二

4G

9343

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (2004年1月)